

LAMINATED GLASS AND RESIN INTERMEDIATE LAYER USED IN SAME

Patent number: JP2000154046
Publication date: 2000-06-06
Inventor: TAKEDA MITSUO; UEDA YUMIKO
Applicant: NIPPON CATALYTIC CHEM IND
Classification:
- international: **B32B17/10; C03C27/12; B32B17/06; C03C27/12;**
(IPC1-7): C03C27/12; B32B17/10
- european:
Application number: JP19980325604 19981116
Priority number(s): JP19980325604 19981116

Report a data error here

Abstract of JP2000154046

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a UV and IR non-transmissive laminated glass and a resin intermediate layer having superior light in the visible region transmittance, colorlessness, transparency and high safety. **SOLUTION:** The resin intermediate layer includes a soft resin layer and a film with a membrane containing zinc oxide-base particles formed on at least one surface. The laminated glass includes at least two transparent sheets and the resin intermediate layer held between the transparent sheets. The zinc oxide-base particles contain a tri- and/or tetravalent metallic element (Md) and Zn as metallic components, show zinc oxide crystallinity by X-ray diffraction crystallography, satisfy the inequality $D_s(002)/D_s(100) < 2$ when the size $D_s(hkl)$ of crystallite in the perpendicular direction is calculated with respect to two lattice planes (100) and (002) by the Scherrer method (Cauchy function approximation) and also satisfy the inequality $1 < D_w < 30$ (nm) when the size of crystallite calculated by the Wilson method is represented by D_w .

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-154046

(P2000-154046A)

(43)公開日 平成12年6月6日(2000.6.6)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 3 C 27/12		C 0 3 C 27/12	L 4 F 1 0 0
B 3 2 B 17/10		B 3 2 B 17/10	4 G 0 6 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 15 頁)

(21)出願番号	特願平10-325604	(71)出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22)出願日	平成10年11月16日(1998.11.16)	(72)発明者	武田 光生 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(72)発明者	上田 弓子 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(74)代理人	100073461 弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 合わせガラスおよびこれに用いる樹脂中間層

(57)【要約】

【課題】 優れた可視光透過性・無色透明性を有し、安全性の高い紫外線赤外線非透過性合わせガラスと樹脂中間層とを提供する。

【解決手段】 樹脂中間層は、軟質樹脂層と、下記の酸化亜鉛系粒子を含有する膜が少なくとも1つの表面に形成されたフィルムとを含むことを特徴とする。合わせガラスは、少なくとも2枚の透明板とこれら2枚の透明板の間に挟まれた樹脂中間層とを含む合わせガラスにおいて、前記樹脂中間層が前記本発明にかかる樹脂中間層であることを特徴とする。

酸化亜鉛系粒子：3価および/または4価をとる金属元素(Md)とZnとを金属成分としX線回折学的に酸化亜鉛結晶性を示し、2つの格子面(100)および(002)に対して、シェラー法(コーシー関数近似)を用いて、垂直方向の結晶子の大きさDs(hkl)を求めたとき、 $Ds(002)/Ds(100) < 2$ を満足し、ウィルソン法を用いて求めた、結晶子の大きさをDwとすると、 $1 < Dw < 30$ (nm)を満足する酸化亜鉛系粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも2枚の透明板とこれら2枚の透明板の間に挟まれた樹脂中間層とを含む合わせガラスにおいて、前記樹脂中間層が、軟質樹脂層と、下記の酸化亜鉛系粒子を含有する膜が少なくとも1つの表面に形成されたフィルムとを含むことを特徴とする、紫外線赤外線非透過性合わせガラス。

酸化亜鉛系粒子：3価および/または4価をとる金属元素(Md)とZnとを金属成分としX線回折学的に酸化亜鉛結晶性を示し、2つの格子面(100)および(002)に対して、シェラー法(コーシー関数近似)を用いて、垂直方向の結晶子の大きさ $D_s(hkl)$ を求めたとき、

$$D_s(002)/D_s(100) < 2$$

を満足し、

ウィルソン法を用いて求めた、結晶子の大きさを D_w とするとき、

$$1 < D_w < 30 \quad (\text{nm})$$

を満足する酸化亜鉛系粒子。

【請求項2】前記酸化亜鉛系粒子が、Fを除くハロゲン元素のイオンおよび/または原子と、硫酸根 SO_4^{2-} および硝酸根 NO_3^- とからなる不純物の合計含有量が、亜鉛に対する原子数(ただし、硫酸根の場合はSの原子数、硝酸根の場合はNの原子数として計算する)比で0.5%以下である酸化亜鉛系粒子である、請求項1に記載の紫外線赤外線非透過性合わせガラス。

【請求項3】少なくとも2枚の透明板とこれら2枚の透明板の間に挟まれた樹脂中間層において、軟質樹脂層と、下記の酸化亜鉛系粒子を含有する膜が少なくとも1つの表面に形成されたフィルムとを含むことを特徴とする、合わせガラス用紫外線赤外線非透過性樹脂中間層。

酸化亜鉛系粒子：3価および/または4価をとる金属元素(Md)とZnとを金属成分としX線回折学的に酸化亜鉛結晶性を示し、2つの格子面(100)および(002)に対して、シェラー法(コーシー関数近似)を用いて、垂直方向の結晶子の大きさ $D_s(hkl)$ を求めたとき、

$$D_s(002)/D_s(100) < 2$$

を満足し、

ウィルソン法を用いて求めた、結晶子の大きさを D_w とするとき、

$$1 < D_w < 30 \quad (\text{nm})$$

を満足する酸化亜鉛系粒子。

【請求項4】前記酸化亜鉛系粒子が、Fを除くハロゲン元素のイオンおよび/または原子と、硫酸根 SO_4^{2-} および硝酸根 NO_3^- とからなる不純物の合計含有量が、亜鉛に対する原子数(ただし、硫酸根の場合はSの原子数、硝酸根の場合はNの原子数として計算する)比で0.5%以下である酸化亜鉛系粒子である、請求項3に記載の合わせガラス用紫外線赤外線非透過性樹脂中間

層。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、建材用等に用いられる紫外線赤外線非透過性合わせガラスとこれに使用する樹脂中間層に関する。

【0002】

【従来の技術】少なくとも2枚のガラス板とこれら2枚のガラス板の間に挟まれた樹脂中間層とを含む赤外線および紫外線を遮蔽するための粒子を前記中間樹脂層中に分散させている合わせガラスは、自動車、鉄道、航空機等の乗り物窓ガラスや、建築用窓ガラス、防犯ガラス等の建材用ガラスに用いられている。たとえば、特開平8-217500号公報には、金属酸化物赤外線遮断剤と有機系紫外線吸収剤を含有する軟質樹脂中間層を2枚のガラス板で挟んだ合わせガラスが開示されている。

【0003】公知のこの合わせガラスは、建材用ガラスとしては適したものではなく、赤外線遮断剤として酸化スズや酸化インジウム等を用いているため高価であると言う問題のほか、金属酸化物が有機系紫外線吸収剤と反応してキレート化合物を生成し、中間層に着色を生じさせたり曇りを生じさせたりすると言う問題も有していた。公知のこの合わせガラスはまた、初期においてはまずまずの紫外線赤外線非透過性を有するものの、紫外線吸収剤の作用が徐々に劣化するため耐久性が低いという問題も有していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明が解決しようとする課題は、優れた可視光透過性・無色透明性を有し、安全性の高い紫外線赤外線非透過性合わせガラスと樹脂中間層とを提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、樹脂中間層内にフィルムを設け、このフィルムの少なくとも1つの表面に先に開発した単分散性の高い酸化亜鉛系粒子を含有する膜を形成させれば、紫外線も赤外線も遮断できることを見出し、本発明を完成した。

【0006】すなわち、本発明にかかる合わせガラス用紫外線赤外線非透過性樹脂中間層は、軟質樹脂層と、下記の酸化亜鉛系粒子を含有する膜が少なくとも1つの表面に形成されたフィルムとを含むことを特徴とし、本発明にかかる合わせガラスは、少なくとも2枚の透明板とこれら2枚の透明板の間に挟まれた樹脂中間層とを含む合わせガラスにおいて、前記樹脂中間層が前記本発明にかかる樹脂中間層であることを特徴とする。

【0007】酸化亜鉛系粒子：3価および/または4価をとる金属元素(Md)とZnとを金属成分としX線回折学的に酸化亜鉛結晶性を示し、2つの格子面(100)および(002)に対して、シェラー法(コーシー

関数近似)を用いて、垂直方向の結晶子の大きさ D_s (hkl)を求めたとき、
 $D_s(002)/D_s(100) < 2$
 を満足し、ウィルソン法を用いて求めた、結晶子の大きさを D_w とすると、
 $1 < D_w < 30$ (nm)
 を満足する酸化亜鉛系粒子。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明にかかる合わせガラスは、透明板と、透明板の間に挟まれた樹脂中間層とを含み、樹脂中間層は、軟質樹脂層と、下記の酸化亜鉛系粒子を含有する膜が少なくとも1つの表面に形成されたフィルムとを含む。そこで、以下では、まず、必須成分たる酸化亜鉛系粒子と必要に応じて併用されるその他の粒子を説明し、次に、樹脂中間層を説明し、最後に合わせガラスを説明する。

【酸化亜鉛系粒子その他の粒子】本発明において、酸化亜鉛系粒子その他の粒子は、フィルムの少なくとも1つの表面に形成された膜に分散含有して、赤外線や紫外線を吸収する等して遮断する。

【0009】本発明において、以下に述べる酸化亜鉛系粒子を必須粒子とするが、これ以外に、粒子全体の50重量%未満の範囲で、酸化スズ系粒子(たとえば、 $Sb(V)$ を0.1~20モル%(対 Sn)ドープした SnO_2)、酸化インジウム系粒子(たとえば、 $Sn(IV)$ を0.1~20モル%(対 In)ドープした In_2O_3)、無水アンチモン酸亜鉛粒子、スズ酸カドミウム粒子等の平均粒子径0.1 μm 以下の赤外線非透過性超微粒子；酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム等の平均粒子径0.1 μm 以下の紫外線非透過性超微粒子等や、ベンゾトリアゾール系化合物等の有機系紫外線吸収剤；フタロシアン系化合物等の赤外線(熱線)吸収性色素等が、酸化亜鉛系粒子とともに併用されても良い。

【0010】本発明で必須粒子として用いられる酸化亜鉛系粒子は、酸化亜鉛系粒子本来の紫外線を吸収することによる紫外線非透過性、可視光透過性に加えて、赤外線(熱線)非透過性、導電性、無色透明性等を示し、分散性が高い粒子である。酸化亜鉛系粒子は、3価および/または4価をとる金属元素(Md)とZnとを金属成分とする。Mdの含有量は、Znの総原子数に対するMdの原子数の比で表して0.1~20%であることが好ましく、より好ましくは1~10%、さらに好ましくは2~8%、最も好ましく3~6%である。前記範囲を上回ると組成、結晶サイズ等の均一性に富む微粒子となり、前記範囲を下回ると赤外線(熱線)非透過性が不十分となる。

【0011】添加元素であるMdとしては、B、Al、Ga、In、Tl、C、Si、Ge、Sn、Pb等のIIIB族元素およびIVB族元素の他、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、T

c、Re、Fe、Ru、Os、Rh、Ir、La、Ce、Sb等が挙げられる。これらのうちでも、Al、GaおよびInから選ばれた少なくとも1種が好ましく、導電性および赤外線(熱線)非透過性が高まる。相乗効果によってそれぞれを単独で添加する場合よりも、無色透明性、赤外線(熱線)非透過性および導電性がさらに高くなるので、Mdは2種類以上からなると好ましく、そのうちの少なくとも1種がAl、GaおよびInから選ばれるとさらに好ましく、2種がAl、GaおよびInから選ばれると最も好ましい。

【0012】酸化亜鉛系粒子中のMd含有量については、特に限定はないが、好ましくは、Znに対し0.1~8原子%、さらに好ましくは0.4~8原子%である。Md含有量が0.1原子%未満であると、導電性および赤外線(熱線)非透過性が低下するおそれがある。他方、Md含有量が8原子%を超えると2次凝集しやすくなり、分散性が低下するおそれがある。赤外線(熱線)非透過性に優れた酸化亜鉛系粒子では、Md含有量はZnに対し0.8~5原子%である。

【0013】Mdが2種類からなる場合、Md合計含有量については、Znに対し0.8~5原子%であると好ましい。Mdの一方を Md_1 、他方を Md_2 として、それぞれの配合比率(Md_1 および Md_2 の総原子量に対する Md_1 の割合)は、好ましくは10~90原子%である。本発明では、紫外線透過端 TL_{uv} は、粉末拡散反射率測定によって得られる350nmにおける反射率を $R(350)$ (%)として、反射率が $[R(350) + 2]$ (%)となる波長と定義される。粉末拡散反射率測定については、以下で詳述する。本発明で用いられる酸化亜鉛系粒子では、好ましくは $TL_{uv} \geq 370$ nmであり、さらに好ましくは $TL_{uv} \geq 372$ nm、最も好ましくは $TL_{uv} \geq 374$ nmである。 TL_{uv} が370nm未満であると、紫外線非透過性が低下する。

【0014】本発明で用いられる酸化亜鉛系粒子では、粉末拡散反射率測定によって得られる波長1000nmでの反射率を $R(1000)$ とし、波長380~780nmでの最大反射率を $R(\lambda_{max})$ としたとき、好ましくは $R(1000)/R(\lambda_{max}) < 0.8$ である。ここで、 $R(1000)/R(\lambda_{max})$ を $R(NIR)$ として、さらに好ましくは $R(NIR) < 0.6$ 、最も好ましくは $R(NIR) < 0.3$ である。 $R(NIR)$ が0.8以上であると、膜等に含ませたときの赤外線(熱線)非透過性が低下する。

【0015】本発明で用いられる酸化亜鉛系粒子では、粉末拡散反射率測定によって得られる波長780nmでの反射率を $R(780)$ とし、波長380~780nmでの最大反射率を $R(\lambda_{max})$ としたとき、 $R(780)/R(\lambda_{max}) > 0.3$ であると好ましい。ここで、 $R(780)/R(\lambda_{max})$ を $R(BL)$ として、より好ましくは $R(BL) > 0.4$ 、さらに好ましくは

$R(BL) > 0.6$ 、特に好ましくは $R(BL) > 0.8$ である。 $R(BL)$ が 0.3 以下であると、膜等に含ませたとときに透明であっても青く着色して、無色透明性が低下するおそれがある。

【0016】本発明で用いられる酸化亜鉛系粒子が、後述する酸化亜鉛系粒子Aおよび酸化亜鉛系粒子Bを必須成分とする混合粒子の場合は、 800 kg/cm^3 の加圧状態で測定した、この混合粒子の粉末抵抗 ρB が、好ましくは $\rho B < 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、さらに好ましくは $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm} < \rho B < 1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ である。混合粒子の ρB が上記範囲にあると分散性に優れ、透明性の高い膜が得られる。

【0017】酸化亜鉛系粒子は、X線回折学的に酸化亜鉛結晶性を示すことが必要であり、酸化亜鉛系粒子の1次粒子が2次凝集せずに分散していることが好ましい。酸化亜鉛系粒子の分散粒径 D_d は、透明感が高く、酸化亜鉛系粒子を含む組成物の色相に実質的に影響を与えない点や、赤外線遮蔽効率の点から $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以下である。特に $0.03 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。無色透明性と赤外線非透過性の点から単分散性が高いことが好ましい。単分散性は、後述の結晶子径 D_w と D_d との比 $R(D_d/D_w)$ で定義され、 R が4以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、特に1.5以下が好ましい。

【0018】分散粒径 D_d は、動的光散乱法、遠心沈降法などにより測定することができる重量基準の平均粒子径である。 $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合には前者の値を、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の場合には後者の測定装置で測定される。酸化亜鉛系粒子としては、ポリマーがマトリックスを構成し、このマトリックス中に粒子が分散している形態のもの（ポリマー複合体粒子）も含まれ、中空状であると光拡散透過性に優れるものとなる。この粒子における酸化亜鉛系粒子の含有量は特に限定されないが、酸化亜鉛換算で複合体粒子全量に対して1~90重量%の範囲であることが望ましい。

【0019】複合化に用いられるポリマーとしては、アクリル樹脂系ポリマー、アルキド樹脂系ポリマー、アミノ樹脂系ポリマー、ビニル樹脂系ポリマー、エポキシ樹脂系ポリマー、ポリアミド樹脂系ポリマー、ポリイミド樹脂系ポリマー、ポリウレタン樹脂系ポリマー、ポリエステル樹脂系ポリマー、フェノール樹脂系ポリマー、オルガノポリシロキサン系ポリマー、アクリルシリコーン樹脂系ポリマー、ポリアルキレングリコール等の他、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系ポリマー、ポリスチレン系ポリマー、フッ素樹脂系などの熱可塑性または熱硬化性樹脂；エチレン-プロピレン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどの合成ゴムや天然ゴム；ポリシロキサン基含有ポリマー等を挙げることができる。

【0020】複合体粒子の形状としては、球状又は楕円球状であることが好ましい。粒子の外形状とは無関係に、表面が凹凸性に富むことが好ましい。表面に凹凸があると、複合体粒子を含む膜等においてバインダー成分等との親和性が高くなるためである。複合体粒子の平均粒子径としては、特に限定されないが、通常、 $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0021】酸化亜鉛系粒子は、1価または2価の金属元素 Ma を Md に対する Ma の原子比で、 $0.0001 \leq \text{Ma}/\text{Md} \leq 1$ の範囲で含むことが好ましい。 $0.001 \leq \text{Ma}/\text{Md} \leq 0.4$ の範囲であることがより好ましい。また亜鉛に対する原子比で、 $0.0001 \sim 2\%$ の範囲であることが好ましい。 Ma の存在効果は、 ZnO 結晶中に Md を均質に（よりモノメリックな状態で）含有させ、しかも結晶表面を安定化し、2次凝集や粗大な結晶成長を抑制する点にある。したがって、単分散性の高い微細な結晶となり、 Md 量を多くして無色透明性に優れながら赤外線非透過性を向上させることも可能となる。 Ma 量が少なすぎると効果が発現せず、 Ma 量が多すぎると、該粒子を含有する膜の耐候性が低下する場合がある。1価または2価の金属元素 Ma とは、アルカリ金属元素および/またはアルカリ土類金属元素であり、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられる。これらのうちでも、アルカリ土類金属元素が好ましい。

【0022】酸化亜鉛系粒子は、 F を除くハロゲン元素（すなわち、塩素 Cl 、臭素 Br 、ヨウ素 I ）のイオンおよび/または原子と、硫酸根 SO_4^{2-} および硝酸根 NO_3^- （以下、不純物 H と言うことがある）との合計含有量が、亜鉛に対する原子数（ただし、硫酸根の場合は S の原子数、硝酸根の場合は N の原子数として計算する）比で 0.5% 以下であることが好ましい。より好ましくは 0.1% 以下、さらに好ましくは 0.01% 以下、特に好ましくは 0.001% 以下である。これには、不純物 H を全く含まない場合も含む。不純物 H を含有しないか、含有する場合にでもこの範囲を越えない場合のみ、赤外線非透過性に優れた粒子となり得る。

【0023】従来、微粒子の大きさや無色透明性等の尺度として、電子顕微鏡で測定される粒子径や比表面積径が1次粒子径として用いられているが、結晶性酸化亜鉛に特有の回折ピークである、格子面 (100) 、 (002) 、 (101) に回折ピークを示し、以下の結晶子パラメータを満たす場合に、可視光透過性が良好で、着色が抑制され、無色透明性が高くなることが明らかになった。

【0024】酸化亜鉛系粒子は、シェラー法（Scherrer法）でコーシー関数近似（Cauchy関数近似）を用いて、各回折面 (hkl) に対して垂直方向の結晶子の大きさ $D_s(hkl)$ を求めたとき、 $D_s(0$

02)/Ds(100)<2を満足し、好ましくはDs(002)/Ds(100)<1.2、より好ましくはDs(002)/Ds(100)<1.1、さらに好ましくは0.2<Ds(002)/Ds(100)<1.0、最も好ましくは0.4<Ds(002)/Ds(100)<0.8を満足する。この範囲にある場合に、可視光透過性および無色透明性に優れるためである。

【0025】Ds(002)については、特に限定はないが、好ましくは1nm<Ds(002)<30nm、さらに好ましくは5nm<Ds(002)<20nm、最も好ましくは5nm<Ds(002)<15nmである。そして、Wilson法を用いて求めた結晶子の大きさをDwとすると、1nm<Dw<30nmであり、好ましくは5nm<Dw<20nm、さらに好ましくは5nm<Dw<15nmの範囲である。Dwが小さすぎると紫外線非透過性および赤外線非透過性が低下し、大きすぎると無色透明性が低下する。Dwが前記範囲にある場合に、無色透明性、赤外線非透過性および紫外線非透過性に優れたものとなる。

【0026】Wilson法を用いて求めた結晶子の格子歪みをAwとすると、0%≤Aw≤1%を満足すると好ましく、0%≤Aw≤0.5%を満足するとさらに好ましい。Awが前記範囲にあるときには、Mdがよりモノメリックに含有されているためと考えられるが、赤外線非透過性が最も高くなる。本発明で用いられる酸化亜鉛系粒子の形状、粒子径等のモルフォロジーは特に限定されない。

【0027】形状の具体例としては、球状、楕円球状、立方体状、直方体状、ピラミッド状、針状、柱状、棒状、筒状、りん片状、(六角)板状等の薄片状などが例示されるが、結晶子形態が上述の範囲にあること、すなわち、薄片性を帯びていることが好ましい。本発明で用いられる酸化亜鉛系粒子は、カルボン酸(残)基を含有していると好ましい。本発明でいうカルボン酸(残)基とは、-COO-基を意味し、具体的には、カルボキシル基(-COOH)、カルボキシレート基(-COO⁻)、加水分解によってカルボキシル基および/またはカルボキシレート基を生成するエステル基等のことである。

【0028】カルボン酸(残)基は、吸着および/または化学結合等して酸化亜鉛系粒子の表面に存在することによって、2次凝集が抑えられて分散性が向上し、成膜用組成物等としたときに透明性が高くなる。カルボン酸(残)基としては、飽和脂肪酸(残)基が好ましく、炭素数1~4の脂肪酸(残)基がさらに好ましく、アセトキシ基(CH₃COO-)が最も好ましい。

【0029】カルボン酸(残)基の含有量は、好ましくはZnに対するモル比で0.01~7%、さらに好ましくは0.1~4%である。カルボン酸(残)基が粒子表面に存在することで、2次凝集が抑えられ、無色透明性

が高くなるとともに、紫外線非透過性および赤外線(熱線)非透過性に優れるようになる。一方、カルボン酸(残)基が多すぎると、赤外線非透過性が低下する。カルボン酸(残)基量が前記範囲にあるときに単分散性と赤外線非透過性能の両方に優れたものとなる。また、酸化亜鉛系粒子は炭酸基をZnOに対する重量比で10%以下、好ましくは3%以下の範囲で含有していてもよい。

【0030】本発明で用いられる酸化亜鉛系粒子としては、800kg/cm²の加圧状態で測定した粉末抵抗ρBが1×10⁴Ω・cm未満である酸化亜鉛系粒子Aと、800kg/cm²の加圧状態で測定した粉末抵抗ρBが5×10⁴Ω・cm以上である酸化亜鉛系粒子Bとを必須成分とする混合粒子が好ましい。酸化亜鉛系粒子Aおよび酸化亜鉛系粒子Bの合計量に対する酸化亜鉛系粒子Aの配合割合については、特に限定はないが、好ましくは5~95重量%、より好ましくは10~90重量%、さらに好ましくは20~60重量%、最も好ましくは30~45重量%である。

【0031】本発明で用いられる酸化亜鉛系粒子は、表面処理剤で表面処理されているものであってもよい。表面処理剤は、有機化合物、無機化合物のいずれであってもよく、電子伝導性化合物、非電子伝導性化合物を挙げることができる。電子伝導性化合物としては、たとえば、Re、In、Sn、Zn、Ni、Fe、Ti、Sb等の金属元素の(水)酸化物や、ドーパントをさらに有する(水)酸化物(たとえば、酸化スズにSb、酸化インジウムにSn、酸化亜鉛にAl等)等の電子伝導性を有する(水)酸化物等の電子伝導性金属(水)酸化物；電子伝導性有機ポリマー等を挙げることができる。

【0032】非電子伝導性化合物としては、たとえば、無機物が好ましく、たとえば、Al、Si、Zr、Mg、Ca、La、Y、Be、Sr、Ba等の金属元素の(水)酸化物等の非電子伝導性を有する金属元素の(水)酸化物を挙げることができる。ここでいう、(水)酸化物には、水酸化物モノマー、水酸化物オリゴマー、水酸化物ポリマーや、加水分解や結晶形成等によって、水酸化物モノマー、水酸化物オリゴマー、あるいは水酸化物ポリマー等を形成し得るアルコキシ基や金属カルボン酸(残)基を残した状態で金属-O-Znの結合等によって酸化亜鉛表面に付着しているものも含まれる。

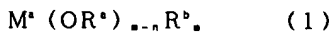
【0033】酸化亜鉛系粒子Aは、Re、In、Sn、Sb等の金属元素の(水)酸化物等の電子伝導性化合物で処理されたものであると好ましく、粉末抵抗ρBが低下する。他方、酸化亜鉛系粒子Bは、非電子伝導性化合物で処理されたものであると好ましく、粉末抵抗ρBが高くなる。特に、Al、Si、Zrの化合物で処理された酸化亜鉛系粒子Bは、耐候性が向上する。

【0034】表面処理剤としては、たとえば、金属アル

コキシド、カルボン酸塩およびこれらの加水分解縮合物；有機ケイ素化合物、有機スズ化合物等の有機金属化合物；金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩等を挙げることができる。表面処理は、粒子を表面処理剤で処理した後、加熱すること等によって行われる。表面処理剤の表面処理量については、特に限定はないが、酸化亜鉛系粒子に含まれる亜鉛に対し、金属元素が0.1～20原子%であると好ましくは、さらに好ましくは、0.5～12原子%、最も好ましくは1～8原子%である。

【0035】表面処理剤としては、耐候性付与の目的からは、金属カルボン酸塩および金属アルコキシドより選ばれた少なくとも1種が好ましい。金属カルボン酸塩および金属アルコキシド中の金属元素としては、表面処理された酸化亜鉛系粒子Aおよび酸化亜鉛系粒子Bで用いられる表面処理剤（電子伝導性化合物、非電子伝導性化合物）に含まれる金属元素が好ましい。

【0036】金属カルボン酸塩としては、カルボン酸塩が好ましい。また、金属アルコキシドとしては、下記一般式(1)で示される化合物が好ましい。



(但し、 M^* は、金属原子； R^* は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アラルキル基、アリール基から選ばれた少なくとも1種； R' は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アラルキル基、アリール基、不飽和脂肪族残基から選ばれた少なくとも1種； n は、金属原子 M^* の価数であり、2、3または4； m は、0～3の範囲の整数である。)

一般式(1)中、 R^* が、水素原子および/または置換 $Zn(O)_m(OCOR)_m(OH)_m(OR')_m \quad (1)$

(但し、 R は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた少なくとも1種； R' は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた少なくとも1種； k 、 x 、 y および z は、 $k = (2 - x - y - z) / 2$ 、 $x + y + z \leq 2$ 、 $0 < x \leq 2$ 、 $0 \leq y < 2$ 、 $0 \leq z < 2$ を満たす。)

上記製造方法で得られた粒子について、表面処理剤で表面処理を行って、酸化亜鉛系粒子を製造してもよい。酸化亜鉛系粒子Bは、たとえば、この表面処理を行うことにより得られる。

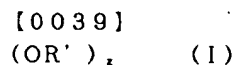
【樹脂中間層】本発明にかかる樹脂中間層は、軟質樹脂層と、前述の酸化亜鉛系粒子を含有する膜が少なくとも1つの表面に形成されたフィルムとを含む層である。

【0040】本発明の樹脂中間層に用いられる軟質樹脂層は、必須成分として、ポリビニルブチラール系、ポリウレタン系、エチレン-酢酸ビニル共重合体系、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル重合体系等の軟質樹脂や硬質樹脂等の樹脂と、可塑剤とを含み、必要に応じて、接着調整剤を含む層である。軟質樹脂層の膜厚は、

* されていてもよいアルキル基であり、 R^b が、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アラルキル基、アリール基、不飽和脂肪族残基から選ばれた少なくとも1種であるものが好ましく、 R^c が、水素原子および炭素数1～4のアルキル基から選ばれた少なくとも1種であると、さらに好ましい。また、 M^* は、アルミニウム、ジルコニウム、シリコンが好ましく、シリコンがさらに好ましく、耐候性が付与されるようになる。

【0037】金属アルコキシドおよびその(部分)加水分解縮合物等の誘導体中の縮合度(1分子中の M^*-O 結合数)は、好ましくは、1～1000である。金属アルコキシドの配合組成としては、 M^* が価数 N の場合、モル比で $M^*(OR^*)_N : M^*(OR^*)_{N-1}R^* : M^*(OR^*)_{N-2}R^*_2 = 100 : 0 \sim 10000 : 0 \sim 1000$ であるのが好ましい。

【0038】本発明で用いられる酸化亜鉛系粒子を製造する方法については、特に限定されないが、好ましいものとして、たとえば、亜鉛化合物および/またはその加水分解縮合物と、3価および/または4価をとる金属元素(Md)の化合物および/またはその加水分解縮合物と、アルコールとを混合して得られる溶液から酸化亜鉛系粒子を析出させる、酸化亜鉛系粒子の製造方法において、前記溶液は、亜鉛化合物として下記一般式(1)で示される化合物が用いられ、 Md が Zn に対し0.1～20原子%となり、水分量が Zn に対しモル比で4以下になるように調整されていることを特徴とする製造方法を挙げることができる。



好ましくは0.01～5mmであり、さらに好ましくは0.02～1mmである。透明板がガラスの場合は、さらに好ましくは0.1～2mmであり、最も好ましくは0.5～1mmである。他方、透明板が有機樹脂板の場合は、さらに好ましくは0.02～1mmである。

【0041】本発明の樹脂中間層に用いられるフィルムは、基材となるフィルム(基材フィルム)の少なくとも1つの表面に、前述の酸化亜鉛系粒子を含有する膜が形成されたフィルムである。このフィルムは、以下に述べる成膜用組成物から得られる被膜を基材フィルムに形成してなるものである。成膜用組成物は、上記した酸化亜鉛系粒子と、バインダー成分とを含む組成物である。この成膜用組成物は、酸化亜鉛系粒子を含むため、紫外線非透過性や赤外線(熱線)非透過性に優れるとともに、分散性、無色透明性および可撓性の高い被膜を得ることができる。また、酸化亜鉛系粒子が、酸化亜鉛系粒子Aおよび酸化亜鉛系粒子Bを必須成分とする混合粒子であると、耐候性がさらに高い被膜を得ることができる。

【0042】成膜用組成物に用いられるバインダー成分としては、熱可塑性または熱硬化性(熱硬化性、紫外線

硬化性、電子線硬化性、湿気硬化性、これらの併用等も含む)の各種合成樹脂や天然樹脂等の有機系バインダーや、無機系バインダー等を挙げることができる。合成樹脂としては、たとえば、アルキド樹脂、アミノ樹脂、ビニル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、熱硬化性不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、シリコーン樹脂、アクリルシリコーン樹脂、フッ素樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ケトン樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、液状ポリブタジエン、クマロン樹脂等を挙げることができる。天然樹脂としては、たとえば、セラック、ロジン(松脂)、エステルガム、硬化ロジン、脱色セラック、白セラック等を挙げることができる。これらが1種または2種以上使用される。

【0043】合成樹脂として、エチレン-プロピレン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム等の天然または合成のゴム等を用いてもよい。合成樹脂と併用する成分として、硝酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、酢酸セルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等を挙げることができる。

【0044】成膜用組成物に用いられるバインダー成分の形態については、特に限定はなく、溶剤可溶型、水溶性型、エマルジョン型、分散型(水/有機溶剤等の任意の溶剤)等を挙げることができる。水溶性型のバインダー成分としては、たとえば、水溶性アルキド樹脂、水溶性アクリル変性アルキド樹脂、水溶性オイルフリーアルキド樹脂(水溶性ポリエステル樹脂)、水溶性アクリル樹脂、水溶性エポキシエステル樹脂、水溶性メラミン樹脂等を挙げることができる。

【0045】エマルジョン型のバインダー成分としては、たとえば、(メタ)アクリル酸アルキル共重合ディスパーション;酢酸ビニル樹脂エマルジョン、酢酸ビニル共重合樹脂エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂エマルジョン、アクリル酸エステル(共)重合樹脂エマルジョン、スチレン-アクリル酸エステル(共)重合樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョン、アクリル-シリコーンエマルジョン、フッ素樹脂エマルジョン等を挙げることができる。

【0046】無機系バインダーとしては、シリカゾル、アルカリケイ酸、シリコンアルコキッド等の金属アルコキッド、これらの(加水分解)縮合物、リン酸塩等を挙げることができる。成膜用組成物中の酸化亜鉛系粒子の割合は、酸化亜鉛系粒子およびバインダー成分の固形分合計量に対して0.1~99重量%であり、好ましくは10~90重量%である。酸化亜鉛系粒子の割合が0.1重量%未満であると、紫外線非透過性や赤外線(熱

線)非透過性が低下する。他方、酸化亜鉛系粒子の割合が90重量%を超えると、透明性および可撓性が低下する。成膜用組成物に含まれる酸化亜鉛系粒子が導電性であり、成膜用組成物中の酸化亜鉛系粒子の割合は、酸化亜鉛系粒子およびバインダー成分の固形分合計量に対して、さらに好ましくは20~60重量%であり、最も好ましくは30~45重量%である。

【0047】成膜用組成物は、酸化亜鉛系粒子とバインダー成分とを必須成分として含み、これら以外に要求性能に従って、架橋剤等の硬化剤;硬化助剤等の硬化触媒;可塑剤;消泡剤・レベリング剤;チクソトロピック剤;艶消し剤;界面活性剤;難燃剤;顔料湿潤剤・分散剤;滑剤;紫外線吸収剤;光安定剤;酸化防止剤;その他(熱)安定剤;防腐剤;防かび剤;防藻剤;防食・防錆剤;染料;顔料等の添加剤を含有するものでもよい。

【0048】成膜用組成物が光安定剤を含むものであると、得られるフィルムの耐候性が向上する。成膜用組成物が硬化剤としてポリイソシアネートを含むものであると、汎用性が高い。また、成膜用組成物の硬化方法については、経済的に加熱硬化法が好ましい。成膜用組成物は、溶媒を含むものでもよく、成膜用組成物の使用目的やバインダー成分の種類によって適宜選択される。溶媒としては、たとえば、アルコール類、脂肪族および芳香族カルボン酸エステル類、ケトン類、エーテル類、エーテルエステル類、脂肪族および芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類等の有機系溶剤;水;鉱物油;植物油、ワックス油、シリコーン油等を挙げることができる。これらが1種または2種以上使用される。

【0049】成膜用組成物の製造方法としては、たとえば、有機溶剤に酸化亜鉛系粒子を添加しスラリー化した後、この酸化亜鉛系粒子を含むスラリーに、バインダー成分を混合して成膜用組成物を製造する方法等を挙げることができる。基材フィルムに用いられる樹脂の材質としては、特に限定はなく、たとえば、LDPE、HDPE、アモルファスポリエチレン、OPP(延伸ポリプロピレン)、CPP(結晶化ポリプロピレン)等のポリプロピレン、ポリイソブチレンなどのポリオレフィン系;EVA(エチレン-酢酸ビニル共重合体)系;ポリスチレン系;軟質又は硬質ポリ塩化ビニル;EVOH(エチレン-ビニルアルコール共重合体)系;PVA系(ビニロン系);PVC系(ポリ塩化ビニリデン);ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリエステル系;ポリカーボネート系;ポリウレタン系;ポリアミド系;ポリイミド系;ポリアクリロニトリル系;ポリサルフォン系;ポリエーテルサルフォン系;ポリフェニレンサルファイド系;ポリアリレート系;ポリエーテルイミド系;アラミド系;(メタ)アクリル系;ポリエーテルエーテルケトン系;テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重

合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、テトラフルオロエチレン・ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリフッ化ビニル、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン・ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂等を挙げることができる。

【0050】光学レンズ等の極めて高度な可視光透過性、透明性が要求される用途で用いる場合には、基材フィルム10の材質として、PMMA、MMA-スチレンランダム共重合体、ポリカーボネート、透明ポリプロピレン、MMAと α -メチルスチレンまたはシクロヘキシルメタクリレート等の共重合体、ABS樹脂のMMA変性タイプ、ポリスチレン、ポリアリレート、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、透明エポキシ樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1、フッ素化ポリイミド、非晶質フッ素樹脂、透明フェノキシ樹脂、非晶質ナイロン樹脂、フルオレン系等の各種樹脂を使用することができる。

【0051】また、廃棄処理問題から、生分解性に対する要求に応えるものとして、生分解性樹脂を基材フィルムとして用いることは今後ますます重要になる。このような場合、基材フィルムの材質として、たとえば、ポリ-3-ハイドロキシ酪酸エステル、キチン・キトサン系、ポリアミノ酸系、セルロース系、ポリカプロラクトン系、アルギン酸系、ポリビニルアルコール系、脂肪族ポリエステル系、糖類系、ポリウレタン系、ポリエーテル系などの生分解性プラスチック等を用いることが好ましい。

【0052】基材フィルムとしては、上記基材に予め紫外線吸収膜を配したもののや、成膜用組成物から得られる被膜と基材との密着性などを高める目的で、プライマー層等を予め配したもののものでもよい。基材フィルムの膜厚については、特に限定はなく、好ましくは5~500 μm 、さらに好ましくは10~200 μm である。

【0053】基材フィルムは、その透明性が高いものが好ましく、そのヘイズは好ましくは3%以下、さらに好ましくは1%以下である。成膜用組成物を基材フィルム表面に塗布する方法については、特に限定はなく、ディッピング法、ロールコーター法、フローコート法、スクリーン印刷法、バーコーター法、スピンコーター法、刷毛塗り法、スプレー法等を挙げることができる。

【0054】成膜用組成物を塗布した後、耐水性、耐溶剤性、耐酸、耐アルカリ等の耐薬品性、耐擦傷性等の物性を向上させるために、熱硬化（室温硬化を含む）、湿気硬化、紫外線硬化、電子線硬化等の方法で硬化させることが好ましい。成膜用組成物から得られる被膜の乾燥膜厚については、特に限定はなく、好ましくは0.1~60 μm 、さらに好ましくは5~35 μm 、最も好まし

くは10~25 μm である。

【0055】成膜用組成物を塗布・成膜した後、耐水性、耐溶剤性、耐酸、耐アルカリ等の耐薬品性、耐擦傷性等の点から、熱硬化（室温硬化を含む）、湿気硬化、紫外線硬化、電子線硬化等の硬化方法で硬化膜とすることが好ましい。得られるフィルムに十分な赤外線（熱線）非透過性を付与するためには、被膜中に酸化亜鉛系粒子が5~15 g/m^2 となるように成膜用組成物を基材フィルムに塗布するのが好ましい。

10 【0056】成膜用組成物から得られる被膜のヘイズについては、特に限定はないが、好ましくは3%以下、さらに好ましくは1%以下、最も好ましくは0.5%以下である。ヘイズは、濁度計で測定して得られた値である。本発明の樹脂中間層に用いられるフィルムは、用途、要求特性等に応じてさらに加工されたものでもよく、基材フィルムと接しない被膜の表面、および/または、被膜と接しない基材フィルムの表面に、離型性、粘着性、接着性等を調整するための処理層や保護層（耐擦傷性付与のためのハードコート膜等）を形成したのもでもよく、他のフィルムとラミネートしたラミネートフィルムであってもよい。

20 【0057】本発明の樹脂中間層に用いられるフィルムの紫外線透過率については、特に限定はないが、好適には50%以下、さらに好適には10%以下である。紫外線透過率は、JIS R 3106記載の装置および測定方法で得られた値である。本発明の樹脂中間層に用いられるフィルムの可視光線透過率については、特に限定はないが、好適には70%以上、さらに好適には75%以上、最も好適には80%以上である。可視光線透過率は、波長範囲380~780nmで測定し、JIS R 3106記載の装置、測定方法および計算方法で得られた値である。

30 【0058】本発明の樹脂中間層に用いられるフィルムのヘイズについては、特に限定はないが、好適には5%以下、さらに好適には2%以下、最も好適には1%以下である。ヘイズは、濁度計で測定して得られた値である。本発明の樹脂中間層に用いられるフィルムの耐候性は、JIS B 7753-93に記載のサイシャインカーボンアーク灯式耐光性および耐候性試験機を用いて、促進耐候性試験を行って、初期100時間後のヘイズ値および色相を基準にして、さらに240時間試験後のヘイズ値および色相を比較した場合、ヘイズの変化が2%未満であると好ましく、着色（変色）がないとさらに好ましい。

【0059】本発明の樹脂中間層の詳しい構成については、後述する。

50 【合わせガラス】本発明にかかる合わせガラスは、少なくとも2枚の透明板を備え、図1に見るように、これら2枚の透明板1、1の間に樹脂中間層2が挟まれてなる。樹脂中間層2は、前述のフィルム4と軟質樹脂層5から

構成されている。フィルム4は、上記酸化亜鉛系粒子を含有する膜が少なくとも1つの表面に形成されており、成膜用組成物から得られる被膜を基材フィルム表面に形成してなるものである。本発明の合わせガラスは、樹脂中間層2がフィルム4を含むため、合わせガラスが破損した時に透明板1の破片の飛散は防止され、その安全性は高い。

【0060】樹脂中間層2は、その層方向に配置されフィルム4を含み、図1に示されるように、その表面にフィルム4が配置されているものでもよく、フィルム4が2つの軟質樹脂層5、5の間に挟まれて樹脂中間層2の内部に配置されているものでもよい（図示せず）。透明板1については、特に限定はなく、ガラス板であってもよく、アクリル板、ポリカーボネート板等の有機樹脂板であってもよい。これらの透明板が、たとえば、熱線反射ガラスのように熱性および/または紫外線の遮断機能をもったものであってもよい。

【0061】本発明にかかる合わせガラスは、特に限定はしないが、好適には70%以上、より好適には75%以上、最も好適には80%以上の可視光透過率を有する。可視光透過率は、波長380~780nmの範囲について測定し、JIS R 3106-1985記載の方法にしたがって、各波長範囲の分光透過率と各波長の重係数を用いて計算された値である。ここで、分光透過率は、JIS R 3106-1985の3.2項および4.2項に記載された条件を満足する分光測定器を使用して得られるものであり、分光測定率の測定には、簡易的には、たとえば、積分球付属装置（ISR-3100、島津製作所社製）を試料室に取り付けた自記分光光度計（UV-3100）を使用することができる。

【0062】本発明にかかる合わせガラスは、特に限定はしないが、好適には3%未満、より好適には2%未満、最も好適には1%未満のヘイズ値を有する。ヘイズ値は透明性の程度を示し、濁度計で測定された値である。本発明にかかる合わせガラスは、特に限定はしないが、波長360nm以下の紫外線を遮断すること（波長360nm以下での透過率が5%以下となること）が好ましく、波長370nm以下の紫外線を遮断すること（波長370nm以下での透過率が5%以下となること）がさらに好ましい。

【0063】本発明にかかる合わせガラスは、特に限定はしないが、70%以下、より好適には60%以下、最も好適には50%以下の赤外線透過率を有する。赤外線透過率は、波長800~1800nmの範囲の光の分光透過率と各波長の重係数（日射透過率を計算する際に用いるのと同じ重係数）とを用いて、JIS R 3106-1985記載の方法に準じて計算された値である。

【0064】本発明にかかる合わせガラスは、従来の合わせガラスと同様、紫外線および赤外線（熱線を含む）

を透過させにくく、たとえば、自動車や電車等の窓材や、建築物の窓材等に利用される。

【0065】

【実施例】以下に、本発明の実施例を比較例と併せて示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、「%」は「重量%」を、「部」は「重量部」を意味する。本実施例における評価等は次の手法により行った。

1. 酸化亜鉛系粒子の評価

＜粉末試料の作製法＞得られた分散体中の微粒子を遠心分離操作によって分離した後、メタノールによる洗浄、さらにアセトンによる洗浄を充分行った後、30℃で1日真空乾燥し、さらに80℃にて1日真空乾燥し、揮発成分を完全に除去して微粒子の粉末を得、これを粉末試料とした。

＜カルボン酸（残）基含有量（アセトキシ基含有量）＞粉末試料1gを0.01Nの水酸化ナトリウム水溶液に混合し、3日間攪拌した後、遠心分離操作によって得た上澄みをイオンクロマト分析することによって測定した。

＜結晶性＞粉末X線回折により評価した。

＜結晶子径Ds（hkl）、Dw＞粉末試料の粉末X線回折測定を行い求めた。

【0066】Ds（hkl）：Scherrer法（Cauchy関数近似による）によって、得られる各回折面（hkl）に対して垂直な方向の結晶子径

Dw：Wilson法を用いて求めた結晶子の大きさ及び格子歪

＜不純物Hの量＞F以外のハロゲン元素含有量は、粉末試料の蛍光X線分析により、硝酸根、硫酸根含有量はアセトキシ基含有量の分析と同様にしてイオンクロマト分析により求めた。

＜紫外線非透過性＞粉末化した試料に関して、拡散反射率測定を行い、波長範囲300~400nmにおいて反射率が実質的に0%となる350nmにおける反射率をR（350）（%）として、反射率が〔R（350）+2〕（%）となる波長を紫外線透過端T_{uv}とした。拡散反射率測定は、積分球付属装置（（株）島津製作所製のISR-3100）を試料室に取り付けた自記分光光度計（（株）島津製作所製のUV-3100）を用いて行った。紫外線非透過性は、以下の評価基準にしたがって評価した。

◎：T_{uv} ≥ 374nm

○：370nm ≤ T_{uv} < 374nm

×：T_{uv} < 370nm

＜赤外線（熱線）非透過性＞粉末拡散反射率測定によって得られる波長1000nmでの反射率をR（1000）とし、波長380~780nmでの最大反射率をR（λ_{max}）としたとき、R（NIR）=R（1000）/R（λ_{max}）を計算した。

<無色性>粉末拡散反射率測定によって得られる波長780nmでの反射率を $R(780)$ とし、波長380~780nmでの最大反射率を $R(\lambda_{max})$ としたとき、 $R(BL) = R(780) / R(\lambda_{max})$ を計算した。

<単分散度>粒子の生成反応により得られた分散液について、以下の測定装置および測定方法による動的光散乱法で数平均粒径 Ddn を求め、 Dw に対する比率($r = Ddn / Dw$)により、以下の評価基準にしたがって評価した。

【0067】測定装置：大塚電子(株)製のダイミック光散光度計DLS-700

測定方法：分散液を金属酸化物(酸化亜鉛)換算濃度25重量%に減圧加熱濃縮し、遠心分離操作によってケーキを得て、酸化物として0.5gを含むケーキ(酸化亜鉛濃度50~70重量%)を秤取し、ポリエステルポリアミンが0.15重量%溶解したトルエン溶液10gに混合し、1時間マグネテックスターラーで攪拌した後、測定を行った。測定に際して、希釈溶媒としてトルエンを用いた。

A: $r < 1.5$

B: $1.5 \leq r < 3$

C: $3 \leq r < 5$

D: $5 \leq r$

<分散液中の粒子濃度>分散液の一部をろつばに秤量し、溶媒の沸点より40℃低い温度で24時間真空乾燥した後、空气中で600℃1時間加熱して得られた灰分量より求めた。

<粉末抵抗>800kg/cm²の加圧状態で測定した。

<金属元素MdおよびMaの含有量および表面処理剤含有量>蛍光X線分析、原子吸光分析、プラズマ発光分析、重量分析および元素分析で求めた。

2. フィルム、樹脂中間層および合わせガラスの評価
<可視光透過性>JIS R 3106-1985記載の方法にしたがって、各波長範囲の分光透過率と各波長の重係数を用いて可視光透過率 T_v を計算し、可視光透過性を下記の評価基準で評価した。

○: $T_v \geq 70\%$

×: $T_v < 70\%$

<紫外線非透過性>分光透過率を測定し、波長360nmにおける透過率が10%未満の場合を○、10%以上を×と評価した。

<赤外線非透過性>JIS R 3106-1985記載の方法に従い、各波長範囲の分光透過率と各波長の重係数を用いて、日射透過率 T_s を計算し、赤外線非透過性を下記の評価基準で評価した。

【0068】上記分光透過率は、積分球付属装置(ISSR-3100、島津製作所社製)を試料室に取り付けた自記分光光度計(UV-3100)を使用して測定した。

○: $T_s \leq 70\%$

×: $T_s > 70\%$

<可視光透明性>市販の濁度計(日本電色工業社性、NDH-1001 DP)を用いてヘイズ値を測定した。ヘイズ値H(%)に基づき、樹脂中間層および合わせガラスについては、下記の評価基準で評価した。

○: H(%) < 1%

×: H(%) ≥ 1%

<無色性>目視で判断した。

A: 着色が気にならない。

B: 着色が気になる。

<耐候性>JIS B 7753-93に記載のサンシャインカーボンアーク灯式耐光性および耐候性試験機を用いて、合わせガラスの促進耐候性試験を行った。初期100時間後を基準にして、さらに2000時間試験後について、合わせガラスのヘイズの変化を、下記の評価基準にしたがって評価した。

A: ヘイズの変化が0.5%未満

B: ヘイズの変化が0.5%以上、1%未満

20 C: ヘイズの変化が1%以上

-参考例1-

表1に示す物性の酸化亜鉛系粒子(P1)の分散体(DE1)75部と、バインダー樹脂として、表2に示すアクリル樹脂溶液(B1)120部と、トルエン30部とを添加混合し、サンドミルを用いて分散処理した。さらに、硬化剤としてのイソシアヌレート変性ヘキサメチレンジイソシアナート10部を添加混合し、25℃で30分間攪拌して、表3に示す成膜用組成物(1)を調製した。基材フィルムとしての高透明性PETフィルム(厚み50μm)に成膜用組成物(1)を、ロールコーターを用いて塗布し、熱風乾燥機で90℃で2分間乾燥して、フィルム(1)を得た。フィルム(1)の評価結果を表3に示した。

【0069】-参考例2~5-

参考例1と同様にして、表1に示す物性の酸化亜鉛系粒子の分散体と、表2に示すバインダー樹脂とを混合して、表3に示す成膜用組成物(2)~(5)を調製した。なお、成膜用組成物(2)~(5)では、必要に応じて、イソシアヌレート変性ヘキサメチレンジイソシアナートを配合した。成膜用組成物(2)~(5)を用いて、それぞれ、フィルム(2)~(5)を得た。これらのフィルム(2)~(5)の評価結果を表3に示した。

【0070】-比較参考例1-

参考例1と同様にして、表4に示す酸化亜鉛系粒子(CP1)、表2に示すバインダー樹脂、硬化剤を混合して、表3に示す成膜用組成物(C1)を調製した。成膜用組成物(C1)を用いて、それぞれ、フィルム(C1)を得た。このフィルム(C1)の評価結果を表3に示した。

【0071】-比較参考例2-

50 アンチモンドープ酸化スズ粒子を分散含有するアクリル

樹脂膜を、高透明性PETフィルムの表面に形成したフィルム(C2)を得た。

【0072】

【表1】

粒子	Md	Md/ Zn 原子%	粒子物性									分散体	
			Dw (nm)	Ds(002)/ Ds(100)	T _{av} (nm)	R(NIR)	R(BL)	粉末抵抗 ρ _B (Ωcm)	7-ヒドロキシ 基/Zn 量 (%)	金属Na/Zn 原子%	表面処理剤 Ms/Zn (原子%)	分散度	分散体 中の粒 子濃度 (wt%)
P1	Ga	3	12	0.63	373	0.22	0.50	3×10^3	3.5	—	—	DE1	40
P2	In	2.5	19	0.74	373	0.17	0.40	$> 10^6$	1.5	Ca: 0.01	Al: 4*1	DE2	40
P3	In	3.8	9	0.55	373	0.05	0.51	7×10^2	3.8	—	—	DE3	40
	Al	0.5											

【0073】(表1の注)

*1: アルミニウムsec-ブトキシドで表面処理した。粒子の不純物Hの量は、いずれの粒子もZnに対し0.001モル%未満であった。

【0074】

【表2】

バインダ ー樹脂	樹脂名称	性状、架橋点 およびその 密度	数平均 分子量	溶媒 固形分 濃度 (重量%)	備 考
B 1	アクリル樹脂	水酸基価: 50	8000	トリエタンール (9:1) 50	酸価: 2
B 2	ポリエステル樹脂	水酸基価: 5	16000	トリエタンール (8:2) 30	酸価: 1.5
B 3	フッ素樹脂	水酸基価: 52	7000	キシレン 60	7400エチレンジシロキサンと アクリル共重合体
B 4	カルボキシ樹脂	水酸基価: 250	20000	酢酸エチル 40	

【0075】

【表3】

	成膜用組成物				基材フィルム		フィルム									
	成膜用組成物	塗料原料		粒子濃度／固形分 (重量%)	基材フィルムの種類、厚み	透過性ヘイズ(%)	フィルム	被膜の乾膜厚μm	評価結果							
		分散体	N/A-樹脂						紫外線非透過性	赤外線非透過性	透明性ヘイズ値%	可視光透過性	無色性			
参考例 1	1	DE1	B 1	3 0	高透明PET7/14、50 μm	0. 3	1	2 8	○	○	○	0.3	○	○	○	×
参考例 2	2	DE2	B 2	5 0	高透明PET7/14、50 μm	0. 3	2	1 3	○	○	○	0.4	○	○	○	×
参考例 3	3	DE3	B 3	5 0	フッ素7/14、50 μm	1. 5	3	1 0	○	○	○	1.4	○	○	○	×
参考例 4	4	DE3	B 4	7 5	高透明PET7/14、50 μm	0. 3	4	6	○	○	○	0.2	○	○	○	×
参考例 5	5	DE2	B 1	24 (粒子B) 14 (粒子A)	高透明PET7/14、50 μm	0. 3	5	1 6	○	○	○	0.2	○	○	○	×
比較参考例 1	C1	DE1	B 1	3 0	高透明PET7/14、50 μm	0. 3	C1	2 8	○	×	×	1.2	×	×	×	×

【0076】(表3の注)成膜用組成物の調製に当たっては、バインダー樹脂の水酸基量と当量となるように、硬化剤としてのイソシアヌレート変性ヘキサメチレンジイソシアナートを配合した。

【0077】

【表4】

粒子	Md	Md/ Zn 原子%	粒子物性		
			Dw (nm)	Ds(002)/ Ds(100)	不純物H/Zn (モル%)
CP1	Sn Ga	0.3 0.3	26	1.2	C1:1.02

軟質樹脂および可塑剤を含む表5に示す接着性の軟質樹脂シート(1)2枚を用いて、参考例1で得たフィルム(1)を、サンドイッチ状に挟み、温度125℃、圧力2kg/cm²で、熱圧着して、樹脂中間層(1)を得た。上記と同様にして、それぞれ、軟質樹脂シート(1)2枚およびフィルム(2)から樹脂中間層(2)；軟質樹脂シート(3)2枚およびフィルム(3)から樹脂中間層(3)；軟質樹脂シート(2)2枚

*枚およびフィルム(4)から樹脂中間層(4)；軟質樹脂シート(1)2枚およびフィルム(5)から樹脂中間層(5)を得た。

【0079】これらの樹脂中間層は、いずれも、可視光透過性：○、紫外線非透過性：○、赤外線非透過性：○、可視光透明性：○、無色性：○であった。

【0080】

【表5】

軟質樹脂シート	組 成		厚み(mm)
	軟質樹脂(%)	可塑剤(%)	
(1)	ポリビニルブチラール樹脂(70)	ジオクチルフタレート(30)	0.25
(2)	エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂(100)	—	0.20
(3)	エチレン-メタクリル酸エステル共重合体樹脂(100)	—	0.25

【0081】-比較例1-

実施例1と同様にして、それぞれ、軟質樹脂シート(1)2枚およびフィルム(C1)から樹脂中間層(C1)；軟質樹脂シート(1)2枚およびフィルム(C2)から樹脂中間層(C2)を得た。樹脂中間層(C1)は、可視光透過性：×、紫外線非透過性：○、赤外線非透過性：×、可視光透明性：×、無色性：×であった。

【0082】樹脂中間層(C2)は、可視光透過性：○、紫外線非透過性：×、赤外線非透過性：○、可視光透明性：○、無色性：×であった。

-実施例2-

実施例1で得た樹脂中間層(1)を、厚み2mmのフロートガラスに挟み、減圧下、100℃で1時間保持して脱泡処理した後、常温にしてからオートクレーブ装置に入れ、圧力8kg/cm²、温度130±7℃で、30分間処理して、合わせガラス(1)を得た。

【0083】上記と同様にして、それぞれ、樹脂中間層(2)～(5)から合わせガラス(2)～(5)を得た。これらの合わせガラスは、いずれも、可視光透過性：○、紫外線非透過性：○、赤外線非透過性：○、可視光透明性：○、無色性：○であった。合わせガラス(1)、(2)、(3)および(5)の耐侯性については、合わせガラス(1)および(3)の耐侯性はC、合わせガラス(2)の耐侯性はB、合わせガラス(5)の

耐侯性はAであった。

【0084】-比較例2-

実施例2と同様にして、それぞれ、樹脂中間層(C1)～(C2)から合わせガラス(C1)～(C2)を得た。合わせガラス(C1)は、可視光透過性：×、紫外線非透過性：○、赤外線非透過性：×、可視光透明性：×、無色性：×であった。

【0085】合わせガラス(C2)は、可視光透過性：○、紫外線非透過性：×、赤外線非透過性：○、可視光透明性：○、無色性：×であった。

【0086】

【発明の効果】本発明にかかる紫外線赤外線非透過性樹脂中間層は、紫外線および赤外線を透過させず、優れた可視光透過性・無色透明性を有する。本発明にかかる合わせガラスは、上記樹脂中間層を備えるため、紫外線および赤外線を透過させず、優れた可視光透過性・無色透明性を有し、その安全性が高い。

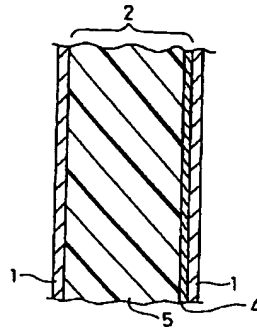
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる合わせガラスの断面図。

【符号の説明】

- 1 透明板
- 2 樹脂中間層
- 4 フィルム
- 5 軟質樹脂層

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AA25B AG00A AG00C AK01B
AK25 AK25K AK68 AK70
BA03 BA08 BA10A BA10C
BA26 CA04 DE01B GB07
JA11B JD09 JD09B JD10
JD10B JK13B JM02B JN01
JN01A JN01C
4G061 AA20 BA01 CB05 CB12 CB16
CD02 CD18 DA36